Beiträge zur Kenntnis

des

o-p-Dichlor-m-nitro-o-Toluidins

und seiner Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

MARTIN BRAUER

AUS BERLIN.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1896

Beiträge zur Kenntnis

des

o-p-Dichlor-m-nitro-o-Toluidins

und seiner Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

MARTIN BRAUER

AUS BERLIN.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1896

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0073

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

Die vielseitigen und zahlreichen Untersuchungen, welche über die isomeren Substitutionsabkömmlinge des Benzols und seiner nächsten Derivate betreffs ihrer Stellungsbeziehungen vorliegen, haben zu allgemeinen Gesetzmässigkeiten für die Substitutionsfolge am Benzolkern geführt, welche in den einfacheren Fällen einen klaren und meist auch sicheren Ueberblick gewähren.

Liegen jedoch die Verhältnisse komplizierter, so dass der von schon vorhandenen Substituenten ausgeübte Orientierungseinfluss auf eintretende Substituenten zu Kollisionen führt, dann leidet die Sicherheit der allgemeinen Gesetzmässigkeit im Ueberblicken.

Ein derartiges Beispiel, bei welchem durch Vorhandensein von Substituenten am Kern die Orientierung einzuführender Substituenten nach den allgemeinen Orientierungsregeln nicht mit Sicherheit vorausgesehen werden konnte, bietet das o-Toluidin in seinen Chlorierungsvorgang, es bedurfte vielmehr experimenteller Beweise, um die Stellungen der bei der Chlorierung des o-Toluidins eingetretenen Chloratome am Kerne festzustellen.

Von Claus*) und Stapelberg und später von Burkhardt**) sind die nächstliegenden hierauf bezüglichen Fragen im Wesenlichen gelöst worden, aber manche dabei in Betracht kommende interessante Verhältnisse noch nicht völlig aufgeklärt.

Der Wiederaufnahme und Fortsetzung der Untersuchungen über das o-p-Dichlor-o-Toluidin unterzog ich mich um so

---

*) Liebigs Analen

**) Burkhardt, Dissertation. Freiburg 1884.

lieber, als Herr Prof. Dr. Ad. Claus die Güte hatte, mich auf interessante Fragen, welche beim Nitrieren des o-p-Dichlor-o-Toluidins entstehen, aufmerksam zu machen, und mich veranlasste, dieselben, so weit als möglich, aufzuklären.

Beim Nitrieren des o-p-Dichlortoluidins tritt zunächst, wie von Burkhardt nachgewiesen worden ist, nur eine Nitrogruppe ein, es entstand daher die Frage, in welche Stellung ist dieselbe orientiert worden.

Einmal kann das Chloratom im o-p-Dichlor-o-Toluidin bei der Orientierung vorherrschen, in welchem Falle die Nitrogruppe in Parastellung zum Chloratom treten würde, dann kann jedoch auch die Methylgruppe auf die Orientierung der Nitrogruppe einwirken, welche bestrebt ist, in ihre Parastellung zu orientieren. Burkhardt hat bereits nachgewiesen, dass ersterer Fall eintritt beim Nitrieren des o-p-Dichlor-o-Toluidins, indem er die Amidogruppe in denselben nach der bekannten Methode von Claus durch Wasserstoff ersetzte und das so entstandene Nitrodichlortoluol reducierte. Er erhielt dadurch ein Toluidin, was mit seinem ursprünglichen in allen chemischen Eigenschaften übereinstimmte. Durch direkten Stellungsnachweis, wenn auch auf anderem Wege, habe ich die Richtigkeit der beim Nitrieren des o-p-Dichlor-o-Toluidins von Burkhardt erhaltenen Resultate bestätigt, auch spricht das chemische Verhalten einiger von mir dargestellten Derivate des m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Toluidins für dieselbe.

Darstellung des o-p-Dichlor-o-Toluidins.

Im grossen Ganzen geschah die Darstellung des o-p-Dichlor-o-Toluidins in derselben Weise, in welcher sie von Burkhardt*) ausgeführt wurde, mit Ausnahme einiger Abänderungen. Nach Burkhardts Angaben wurden 500 gr. käufliches o-Toluidin mit $1^1/_2$—2fachen Menge Eisessig 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wonach die Reaktionsflüssigkeit mit H_2O ver-

*) In.-Dissertation, Freiburg 1894.

setzt wurde. Das Acetprodukt scheidet sich dabei als intensiv rot gefärbter, teilweise verharzter Krystallbrei ab. Die Ausbeute beträgt 70%. Bessere Ausbeute und reineres Produkt wurde auf folgende Art erhalten: Käufliches o-Toluidin wurde zunächst einer Reinigung unterworfen, welche durch fraktionierte Destillation geschah. Anfangs geht viel Wasser über, und nachdem die Temperatur bis auf 196° gestiegen ist, wasserhelles reines o-Toluidin. Das so rein erhaltene o-Toluidin wurde mit der zweifachen der berechneten Menge Eisessig in einen geräumigen Kolben gebracht, mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler 5 bis 6 Stunden gekocht. Hierauf wurde das noch warme Reaktionsprodukt in heisses Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrte das ganze Gemisch zu einem fast schneeweissen Krystallbrei. Abgesaugt und getrocknet zeigte das Acetprodukt den Schmelzpunkt von 107°, war also schon ohne vorheriges Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig rein.

Zum Chlorieren des Acetproduktes wurden 100 gr. desselben in 250 Ccm. Alkohol und 200 Ccm. Eisessig gelöst. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden noch 500 Ccm. Wasser zugegeben. Diese Lösung wurde in der Kälte mit Chlorgas gesättigt, wodurch die anfangs rote Farbe durch eine hellgelbe ersetzt wurde. Nach achtstündigem Einleiten von Chlor fiel ein weisser, schöne Nadeln bildender Niederschlag aus, welcher getrocknet einen Schmelzpunkt von 160° zeigt. Das Filtrat des abgesaugten Niederschlages wurde mit Wasser versetzt, wodurch weisse, voluminöse Flocken ausfielen. Dieselben waren etwas verharzt, wurden daher zur Reinigung in Alkohol gelöst, und diese Lösung einige Zeit mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene alkoholische Lösung wurde nach Entfernung der Thierkohle mit wenig Wasser verdünnt, wodurch reines Dichloracettoluid ausfiel. Die Ausbeute wurde somit durch verhältnismässig sehr geringe Arbeit bedeutend vermehrt. Es wurden gegen 90% Ausbeute erhalten.

Um aus dem so erhaltenen Dichloracettoluid zum Dichlortoluidin zu gelangen, musste ersteres verseift werden. Burkhardt

bewirkte dasselbe, indem er 30 gr. Dichloracettoluid in 120 Ccm. Alkohol löste und die alkoholische Lösung mit einer Kalilauge versetzte, welche 20 gr. Aetzkali in 75 Ccm. Wasser gelöst enthält. Nachdem dieses Gemisch zehn Stunden am Rückfluss gekocht worden war, wurde es der Destillation mit Wasserdämpfen unterzogen, wobei das Dichlortoluidin leicht überging. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute ist eine sehr geringe zu nennen in Vergleich zu der, welche ich durch Verseifen des Dichloracettoluids mit Salzsäure erzielte.

Es wurden 30 gr. reines Dichloracettoluid mit 50 gr. konzentrierter reiner Salzsäure in einem geräumigen Kolben 4 bis 5 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt. Nach einiger Zeit hatte sich alles gelöst, und zwar war dabei die anfangs gelbe Farbe verschwunden. Während des Erkaltens erstarrte der Kolbeninhalt beinahe vollständig zu langen farblosen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 70° zeigten. Es war hierbei salzsaures Salz des Dichlortoluidins entstanden, welches gleichen Schmelzpunkt mit dem von Burkhardt dargestellten besitzt. Um aus dem salzsauern Dichlortoluidin reines Dichlortoluidin zu erhalten, wurde ersteres in verdünnte Natronlauge eingetragen, wodurch Dichlortoluidin in Form von feinen Schuppen ausfiel. Der Schmelzpunkt betrug 53°. Die Ausbeute betrug 60—65%. In später angestellten Verseifungsversuchen wurden durch obenerwähnte Verseifungsmethode die besten Ausbeuten erzielt.

Nitrierung des Dichloracettoluids.

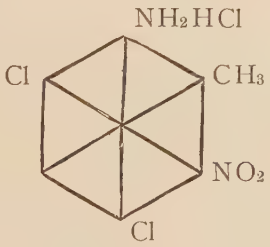
20 gr. Dichloracettoluid wurden in 30 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und zwar geschah dies unter starker Kühlung, da im anderen Falle Verharzung auftrat. Diese Lösung wurde mit konzentrierter Salpeterschwefelsäure (2 Teile Schwefelsäure, 1 Teil rauchende Salpetersäure) solange vorsichtig versetzt, bis an dem im Nitrierungsgemisch eingebrachten Thermometer keine Temperatursteigerung mehr zu beobachten war, wozu 8 gr. Salpetersäure erforderlich waren, also ein geringer Ueberschuss der auf 20 gr. Dichloracettoluid berech-

neten Menge. Nach 8 bis 10stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reaktionsprodukt, welches sich während dieser Zeit bis auf 40° erwärmte, auf zerkleinertes Eis gegossen. Es fiel ein flockiger, hellgelber, absolut nicht verharzter Niederschlag aus. Harzbildung trat nur ein, wenn die Temperatur beim Eintragen der Salpeterschwefelsäure in die gekühlte schwefelsaure Lösung des Dichloracettoluids über + 5° gestiegen war.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 167°. Aus ganz verdünnten Lösungen über Schwefelsäure krystallisiert es in Würfeln von hellgelber Farbe. Im Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser. Es ist demnach mit dem von Burkhardt dargestellten Mononitrodichloracettoluid identisch. Die Verseifung wurde durch 5stündiges Kochen von 30 gr. Mononitrodichloracettoluid mit 50 Ccm. konzentrierter Salzsäure auf dem Dampfbade bewirkt. Der Kolbeninhalt wurde beim Erkalten fest, und zwar war er zu einem aus hellgelben, feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei erstarrt. Es war auf diese Weise das salzsaure Salz des Mononitrodichlortoluidin's entstanden, was durch eine von dieser Substanz gemachten Chlorbestimmung bestätigt wurde.

Chlorbestimmung.

0,189 gr. angewandte Substanz getrocknet bei 120° 4 bis 5 Stunden.



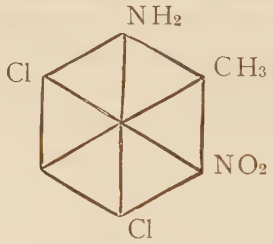
0,105 gr. Ag Cl entsprechen 0,026 gr. Cl = 13,24 %.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,77 %.	13,24 %.

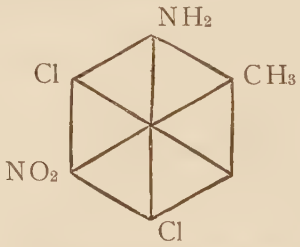
Dieses salzsaure Mononitrodichlortoluidin wurde in H_2O gebracht, wodurch es zersetzt wurde und sich als gelber, nicht krystallinischer Niederschlag abschied, welcher aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 80° auskrystallisierte. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist das Mononitrodichlortoluidin leicht, in Wasser nicht löslich, erwies sich also mit dem von Burkhardt dargestellten als identisch.

Durch Stickstoffbestimmung hat Burkhardt nachgewiesen, dass beim Nitrieren des Dichloracettoluids nur eine NO_2 Gruppe eingetreten ist, also ein Mononitrodichloracettoluid entstanden ist; es wäre noch zu ermitteln, ob ein orthonitro oder paranitro-Dichloracettoluid entstanden ist, da beide Möglichkeiten vorhanden sind.

1) Die eingetretene Nitrogruppe befindet sich zur Methylgruppe in Orthostellung, demnach die Strukturformel



2) Die eingetretene Nitrogruppe ist in para-Stellung zur Methylgruppe orientiert worden:



Burkhardt hat bereits nachgewiesen, dass ersterer Fall eingetreten war, mir war die Aufgabe gestellt, einen zweiten Stellungsnachweis für die bei der Nitrierung des Dichloracettoluids eingetretene Nitrogruppe zu liefern, was im folgenden dargelegt wird:

Beim Nitrieren des Dichlortoluols entsteht nach Burkhardt ein Dinitrodichlortoluol vom Schmelzpunkte 94°, welches in hellgelb gefärbten Nadeln aus Alkohol krystallisiert. Dieses Dinitrodichlortoluol wurde von mir der partiellen Reduktion unterworfen, wodurch ein Mononitrodichlortoluidin entstand, welches einen Schmelzpunkt von 80° zeigte.

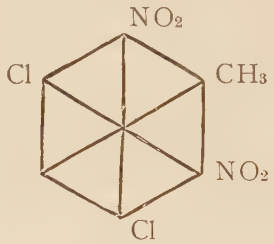
Die partielle Reduktion wurde auf zweierlei Arten ausgeführt und zwar erstens mit frisch bereitetem Schwefelammonium.

10 gr. Dinitrodichlortoluol wurde in 50 Ccm. 96% Alkohol gelöst, und diese Lösung mit Schwefelammonium 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der sich hierbei abscheidende Schwefel wurde durch Filtrieren entfernt, und das Filtrat bis zur Hälfte seines Volumens eingedampft.

Nach einiger Zeit fiel ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 80° zeigte. Beim Behandeln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdämpfen ging dasselbe Produkt über, war aber schon ohne vorheriges Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig rein. Die zweite Reduktion des Dinitrodichlortoluols wurde durch Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure bewirkt. 10 gr. Dinitrodichlorluol wurden in 50 Ccm. alkoholischer Salzsäure gelöst und mit einem Ueberschuss der berechneten Menge Zinnchlorür versetzt und zwar unter Eiskühlung. Hierbei fand ein geringes Aufschäumen statt, und die vorher gelbgefärbte Lösung nahm eine intensiv rote Färbung an. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, und dann eine halbe Stunde auf dem Dampfbade erwärmt, wobei die vorher rote Färbung in eine hellgelbe überging. Das hierbei voraussichtlich entstandene Zinndoppeltsalz, welches in hellgelbgefärbten, compakten Krystallkomplexen nach dem Erkalten des Reduktionsgemisches ausfiel, wurde durch Natronlauge zersetzt, das abgeschiedene Zinn abfiltriert und das Filtrat der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei schieden sich in der Vorlage gelbe Nadeln vom

Schmelzpunkte 80° ab. Hieraus folgt, dass bei beiden Reduktionen gleiche Produkte entstanden sind.

In der Regel wird bei der partiellen Reduktion einer*) Dinitroverbindung, ausgeführt mit Zinnchlorür und alkoholischer HCl, diejenige NO_2 Gruppe reduziert, welche bei der partiellen Reduktion derselben Verbindung, ausgeführt mit Schwefelammonium, verschont geblieben ist. Es folgt daher aus den schon erwähnten Thatsachen, dass im Dinitrodichlortoluol beide Nitrogruppen gleichwertige Stellungen zur Methylgruppen einnehmen, was nur möglich ist, wenn sie beide in ortho-Stellung zur Methylgruppe stehen. Es kommt daher dem Dinitrodichlortoluol folgende Strukturformel zu:



Ferner wurde das Dinitrodichlortoluol der totalen Reduktion unterworfen.

10 gr. Dinitrodichlortoluol wurde in 50 Ccm. reiner, konzentrierter Salzsäure gelöst, und in die Lösung 5 gr. granuliertes Zinn gebracht. Es fand hierbei lebhafte Wasserstoffentwickelung statt, welche durch Erhitzen des Gemisches auf dem Dampfbade verstärkt wurde. Nachdem die Wasserstoffentwickelung beendet war, wurde das entstandene Zinndoppeltsalz durch Natronlauge zersetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei sich in der Vorlage und teilweise auch schon im Kühler weisse, seidenartig glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 105° abschieden. Die durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Ausbeute war eine sehr geringe, da sie nur 5% betrug.

*) Berl. Ber. 1886. 163.

Ueber das durch totale Reduktion des Dinitrodichlortoluols entstandene Dichlortoluilendiamin finden sich in der chemischen Litteratur nur sehr unzulängliche Angaben.*) Die zur Charakteristik des Dichlortoluilendiamins dienenden Versuche werden später näher dargelegt werden. Dasselbe Produkt wurde auch durch Reduktion des Mononitrodichlortoluidins erhalten. Die Reduktion wurde durch Einwirken von Zinn auf die salzsaure Lösung des Mononitrodichlortoluidins bewirkt. 10 gr. Mononitrodichlortoluidin wurden in 30 Ccm. konzentrierter Salzsäure gelöst und in diese Lösung Zinn eingebracht. Sobald die Wasserstoffentwickelung begann, wurde die ursprünglich gelbe Färbung der Lösung in eine violettrote verwandelt, welche jedoch nach einhalbstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade wieder verschwand. Aus der nunmehr beinahe farblos gewordenen Flüssigkeit wurde das Zinn mit Natronlauge gefällt, dasselbe abfiltriert, und das Filtrat der Destillation mit Wasserdämpfen unterzogen. Hierbei schieden sich in der Vorlage, weisse, feine, seidenartig glänzende Nadeln ab vom Schmelzpunkte 105°.

Das durch Reduktion des Mononitrodichlortoluidin entstandene Dichlortoluilendiamin ist daher mit dem durch Reduktion des Dinitrodichlortoluols erhaltenen identisch, wodurch aber auch der Nachweis geführt worden ist, dass sich im Mononitrodichlortoluol die Nitrogruppe in ortho-Stellung zur Methylgruppe befindet; denn nur in diesem Falle konnten bei beiden Reduktionen dieselben Produkte erhalten werden.

O-p-Dichlormetadiamin.

Das o-p-Dichlormetatoluylendiamin wurde durch Reduktion des Mononitrodichlortoluidins und des Dinitrodichlortoluols erhalten.

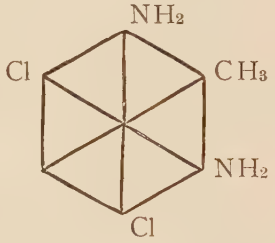
Die Eigenschaften dieser Verbindung sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden, obgleich in der chemischen Litteratur Angaben darüber vorhanden sind.**)

*) Seelig, Berl. Ber.

**) Berl. Ber. 237.

Von Seelig wurden zwei verschiedene Dichlortoluilendiamine dargestellt, deren beider Schmelzpunkte mit dem von mir dargestellten nicht übereinstimmen. Die Stellungen der beiden Amidogruppen in den von Seelig dargestellten sind nicht angegeben, ebenso ist das chemische Verhalten dieser Verbindung nicht untersucht worden.

Durch vorher beschriebenen Stellungsnachweis kommt dem von mir dargestellten Dichlortoluylendiamin folgende Strukturformel zu:



Stickstoffbestimmung des bei 105° schmelzenden Dichlortoluylendiamins.

0,107 gr. eingewandte Substanz ergaben:

v = Volumen N = 14,2 Ccm.
h = Barometerstand = 746
f = Temperatur = 19°
w = Tension des Wasserdampfes bei 19° = 16,346

$$g = \frac{v(h-w)}{(1+\alpha t)} \cdot 0{,}0012562$$

g = 0,016003988.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,66%	14,94%.

Elementaranalyse.

0,3205 gr. angewandte Substanz ergaben durch Verbrennung:

0,516 gr. CO_2 entsprechend 0,1407 gr. C = 43,88% C und 0,188 gr. H_2O entsprechend 0,0131 gr. H = 4,08% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 43,98%	43,88%
H = 4,18%	4,08%.

Chlorbestimmung.

0,195 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,2909 gr. AgCl entsprechend 0,0719 gr. Cl = 36,81 %.

Berechnet:	Gefunden:
37,17 %	36,81 %.

Wie schon vorher erwähnt, waren die Ausbeuten, welche durch Reduktion des Dinitrodichlortoluols und des Mononitrodichlortoluidins mit Zinnchlorür erhalten wurden, sehr geringe. Es mussten daher zur Erlangung einer besseren Ausbeute andere Reduktionsmittel in Anwendung gebracht werden. Die beste Ausbeute wurde bei der Reduktion des Mononitrodichlortoluidins mit Eisen erhalten.

20 gr. Eisenfeile wurden mit einigen Tropfen Eisessig und 5 Ccm. Wasser zu einem Brei angerührt, welcher im Oelbade auf 80—90° erhitzt wurde. In dieses heisse Gemisch wurden 5 gr. Mononitrodichlortoluidin in kleinen Portionen eingetragen. (Beim zu schnellen Einbringen erfolgt starkes Aufschäumen und Ueberlaufen der Flüssigkeit.) Die Erwärmung wurde noch einige Zeit fortgesetzt, wonach das Reduktionsgemisch mit Alkohol und Thierkohle gekocht wurde. Aus der heiss abfiltrierten, beinahe farblosen Lösung krystallisierten nach einiger Zeit weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 105° aus. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser erstarrt dieselbe zu einem weichen, schwach gelb gefärbten Krystallbrei, welcher abgesaugt und getrocknet einen Schmelzpunkt von 105° zeigte. Die Ausbeute betrug 60—65%, war also um das zehnfache besser, als die, welche durch Reduktion des Mononitrodichlortoluidins mit Zinnchlorür erzielt wurde.

Das Dichlortoluylendiamin ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich, schwer in heissem. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung fällt es als voluminöser weisser Niederschlag wieder aus. Wird die Temperatur der wässerigen Lösung über 120° gebracht, so scheidet sich ein dunkles Oel ab, welches einen ähnlichen Geruch wie verbrannter Gummi besitzt.

In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungen in schönen, weissen Nadeln aus, welche sich beim längeren Stehen an der Luft schwach rotbraun färben.

Salze des Dichlortoluylendiamins.

Salzsaures Dichlortoluylendiamin.

Die Salzbildung des Dichlortoluylendiamins mit Salzsäure fand unter gewöhnlichen Umständen nicht statt.

Beim Auflösen von Dichlortoluylendiamin in verdünnter Salzsäure und Verdunsten der salzsauern Lösung hinterblieben stets verharzte Rückstände. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Dichlortoluylendiamin in verdünnter Salzsäure sehr wenig löslich, mehr erst bei einer Temperatur von 80°.

Am vorteilhaftesten erwies sich die Darstellung des salzsauern Dichlortoluylendiamins auf folgende Art:

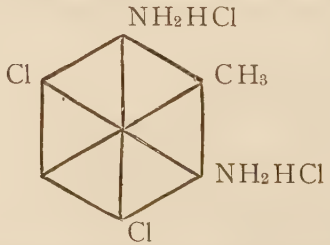
25 gr. Dichlortoluylendiamin wurden in 10 Ccm. Benzol gelöst. In diese Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet, wodurch ein feiner weisser, krystallinischer Niederschlag ausfiel, welcher in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Aus beiden Lösungen krystallisiert es in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 190° aus.

Da hier ein Diamin vorliegt, können bei der Salzbildung ein neutrales und ein basisches Salz entstanden sein.

Durch Chlorbestimmung wurde die Bildung eines neutralen Salzes konstatiert:

Chlorbestimmung.

0,2015 gr. bei 110° 4 bis 5 Stunden getrocknete Substanz



0,214 gr. Ag Cl entsprechend 0,053 gr. Cl = 26,31%.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 26,89%	26,31%.

Pt-Salz und Pt-Bestimmung folgt später. Acetylverbindungen ebenfalls.

Basische Salze konnten nicht erhalten werden.

Schwefelsaures Dichlortoluylendiam.

Das schwefelsaure Salz des Dichlorluylendiamins wurde erhalten durch Auflösen von Dichlortoluylendiamin in heisser, verdünnter Schwefelsäure. Diese schwefelsaure Lösung wurde langsam verdunstet. Es hinterblieben feine, rotbraun gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkte 203°. In Wasser und Alkohol ist das schwefelsaure Dichlortoluylendiamin leicht löslich und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in rotbraunen Nadeln aus.

Schwefelsäurebestimmung.

0,313 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,2504 gr. $BaSO_4$ entsprechen 0,103 gr. SO_4 = 32,90%.

Berechnet:	Gefunden:
SO_4 = 33,22%	32,90%.

Demnach ist ein neutrales schwefelsaures Dichlortoluylendiamin entstanden.

Diazotierungsversuche des Dichlortoluylendiamins.

Bei der allgemein bekannten grossen Reaktionsfähigkeit der Amine lag der Gedanke nahe, das von mir dargestellte Dichlortoluylendiamin weiteren chemischen Reaktionen zu unterwerfen. Das nächstliegende war, das Verhalten des Dichlortoluylendiamins bei der Diazotierung zu studieren. Da ein Diamin vorliegt, und zwar ein metaständiges, mehrfach substituiertes, war von vornherein kein günstiger Verlauf der Reaktion zu erwarten. Bekanntlich lassen sich die paraständigen Diamine glatt diazotieren, während die metaständigen

nur schwer, und die orthoständigen überhaupt nicht bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die gut gekühlte, saure Lösung des betreffenden Diamins reagieren.

Die mit dem von mir dargestellten Dichlortoluylendiamin vorgenommenen Diazotierungsversuche werden im folgenden näher beschrieben.

I. Versuch: 5 gr. Dichlortoluylendiamin wurden in 20 Ccm. konzentrierter, kalter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter guter Eiskühlung 2 gr. feingeriebenes Natriumnitrit gebracht. (Die Temperatur der Diazotierungsflüssigkeit wurde stets unter —4° gehalten).

Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser von gewöhnlicher Temperatur gegossen, wobei lebhafte Gasentwickelung stattfand. Die so erhaltene trübe, schwarzbraune Flüssigkeit wurde noch 2 bis 3 Stunden gekocht und der dabei ausgefallene braune Niederschlag in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht.

Sowohl beim schnellen als auch beim langsamen Verdunstenlassen der von der Thierkohle befreiten alkoholischen Lösung hinterblieben stets schwarze, verharzte Rückstände. Die mit Wasser gekochte Diazoverbindung wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei jedoch nichts überging.

II. Versuch: 5 gr. Dichlortoluylendiamin wurden in 20 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung unter starker Eiskühlung 5 gr. Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde einmal in verdünnte Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur, das andere mal in verdünnte Schwefelsäure von einer Temperatur von — 4° gegossen. Beide male fand starke Gasentwicklung statt und die in Versuch I. aufgetretene schwarzbraune Färbung kam auch jetzt wieder zum Vorschein. Durch Erhitzen der in die verdünnte Schwefelsäure eingebrachten Diazoverbindung wurde derselbe braune Farbstoff wie in Versuch I. abgeschieden. Der Farbstoff wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht, hatte sich aber dabei durchaus

nicht verändert. In Benzol ist er leicht löslich, nicht in Wasser, Aether und Chloroform. Bei 140—160° zersetzt er sich.

III. Versuch: In 20 gr. gut gekühlter, konzentrierter Schwefelsäure wurden 2 gr. fein zerriebenes Natrium nitrit in kleinen Portionen eingebracht, wobei keine salpetrige Säure entwickelt wurde. In dieses Gemisch wurden 5 gr. fein verteiltes Dichlortoluylendiamin gebracht und zwar bei einer Temperatur von —6°. Nach fünfstündigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit in der Kälte und auch bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Teil derselben in gekühlte, der andere in Schwefelsäure (verdünne ein Teil konzentrierte mit 3 Teilen Wasser) von gewöhnlicher Temperatur gegossen. Beide male fand Gasentwicklung statt, und die bei Versuch I. und II. beobachtete Braunfärbung trat auch jetzt wieder auf. Im übrigen wurde nur brauner Farbstoff erhalten.

Nitrierungsversuche des Mononitrodichlortoluidins.

Das Mononitrodichlortoluidin konnte nach vorher schon erwähnten Methoden ziemlich leicht in grösseren Mengen dargestellt werden. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob sich in dieser Mononitroverbindung noch eine zweite Nitrogruppe einführen lässt. Dadurch würde ein Dinitrodichlortoluidin entstehen, über welches in der chemischen Litteratur keine Angaben vorhanden sind, und dessen chemisches Verhalten daher näher zu untersuchen wäre. Die im folgenden angeführten Nitrierungsversuche wurden mit dem Mononitrodichloracettoluid ausgeführt, da sonst im blanken Mononitrodichlortoluidin die Amidogruppe durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure geschädigt werden würde.

I. Versuch: 5 gr. Mononitrodichloracettoluid wurden in 10 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Diese schwefelsaure Lösung wurde bei einer Temperatur von —5° mit 1,5 gr. konzentrierter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52)

tropfenweise versetzt. An dem im Nitrierungsgemisch eingebrachten Thermometer war dabei keine Temperaturerhöhung zu beobachten, ebenfalls nicht, wenn die Reaktionsflüssigkeit 5 bis 6 Stunden bei Zimmerwärme gestanden hatte. Die Flüssigkeit wurde dann in Eiswasser gegossen, wobei ein hellgelbgefärbter flockiger Niederschlag ausfiel, welcher, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 250° zeigte, demnach unverändertes Mononitrodichloracettoluid war.

II. Versuch: 5 gr. Mononitrodichloracettoluid wurden in 10 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur 1,5 gr. Salpetersäure tropfenweise zugegeben, wobei keine Temperaturzunahme beobachtet wurde, demnach auch keine Reaktion stattfand. Nunmehr wurde das Nitrierungsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Bei einer Temperatur von 60° fand lebhafte Salpetrigsäureentwicklung statt, weshalb von aussen die Reaktionswärme durch Eiskühlung entzogen wurde. Das gut abgekühlte Nitrierungsgemisch wurde dann in Eiswasser gegossen, wobei sich rotbraun gefärbte, stark nach Chinon riechende Harzmassen abschieden. In Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform war der entstandene Harzniederschlag löslich, konnte aber aus allen angeführten Lösungsmitteln nicht krystallinisch erhalten. Offenbar war hierbei die Wirkung der Salpetersäure mehr eine oxydierende anstatt eine nitrierende, wofür auch der entstandene Chinongeruch spricht. Wurde die Temperatur der schwefelsauren Lösung beim Erhitzen mit Salpetersäure unter 60° gehalten, fand keine Einwirkung statt. Bei allen unter 60° liegenden angewandten Temperaturen wurde stets unverändertes Mononitrodichloracettoluid erhalten.

III. Versuch: 5 gr. Mononitrodichloracettoluid wurden in 10 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 1,5 gr. konzentrierter, rauchender Salpetersäure versetzt. Dieses Gemisch wurde im Schiessrohr eingeschlossen und ersten's auf 100° 2 bis 3 Stunden erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde

in Eiswasser gegossen, wobei sich unverändertes Mononitrodichloracettoluid abschied. Nunmehr wurde die Temperatur im Schiessofen auf 120° gesteigert, wodurch jedoch auch keine Einwirkung der Salpetersäure auf das Mononitrodichloracettoluid erfolgte. Erst nachdem die Temperatur bis auf 150° gebracht worden war, fand eine Einwirkung statt, welche jedoch nicht vom gewünschten Erfolge war, da nur Oxydation und starke Verharzung der ganzen Reaktionsmasse aufgetreten war.

IV. Versuch: Da weder unter gewöhnlichen Verhältnissen noch unter Druck die Nitrierung stattfand, wurde zum energischsten Nitrierungsmittel gegriffen, nämlich zur Salpetersäure im Status nascens.

0,5 gr. Mononitrodichloracettoluid wurden in 10 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst, hierzu wurde in der Kälte 1 gr. fein zerriebenes salpetersaures Kali gebracht. Nachdem dies Gemisch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde es in Eiswasser gegossen, wobei sich unverändertes Mononitrodichloracettoluid abschied. Nunmehr wurde ein neues Nitrierungsgemisch, ebenso zusammengesetzt wie ersteres, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis zu einer Temperatur von 50° erwärmt. Sobald die hierbei entstehende Salpetersäureentwickelung zu lebhaft wurde, fand von aussen Kühlung statt durch Eintauchen des die Reaktionsflüssigkeit enthaltenden Gefässes in Eiswasser. Das Nitrierungsgemisch wurde noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis dieselbe auf Zimmerwärme gesunken war und dann wurde es in Eiswasser gegossen, wobei sich ein schmutzig gelbrot gefärbter, flockiger Niederschlag abschied. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus dieser so erhaltenen, beinahe farblosen Lösung krystallisierten feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 187° aus. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist das jetzt erhaltene Nitroprodukt leicht, in Wasser nicht löslich und wird durch letzteres aus der alkoholischen Lösung als schwach gelb gefärbter Niederschlag

gefällt. Es wäre also ein Dinitrodichloracettoluid entstanden, aus welchen durch Verseifen das Dinitrodichlortoluidin entstehen müsste. Durch Kochen des aus dem Dinitrodichloracettoluids dargestellten Dinitrodichlortoluidin mit CH_3, COOH und Essigsäureanhydrid resultierte Dinitrodichloracettoluid. Die Verseifung geschah auf folgende Weise:

10 gr. Dinitrodichloracettoluid wurden mit 50 Ccm. konzentrierter Salzsäure 5 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt. Es war alles Dinitrodichloracettoluid in Lösung gegangen. Die Verseifungsflüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich ein hellgelb gefärbter, voluminöser Niederschlag abschied. In Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform war er leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungen in gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 121° aus. In Wasser ist das so erhaltene Dinitrodichlortoluidin vollständig unlöslich.

Elementaranalyse.

0,2521 gr. angewandte Substanz ergaben durch Verbrennung:

0,2902 gr. CO_2 entsprechend 0,0791 gr. C = 31,37% C und 0,049 gr. H_2O entsprechend 0,00544 gr. H = 2,15% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,58%	31,37%
H = 2,21%	2,15%.

Chlorbestimmung.

0,264 angewandte Substanz ergaben nach der Carius'schen Methode:

0,2856 gr. Ag Cl entsprechend 0,0706 gr. Cl = 26,73%.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 26,69%	26,73%.

Stickstoffbestimmung.

0,255 gr. angewandte Substanz ergaben:

volumen v . . . . . = 35,00 Ccm.
Temperatur t . . . . . = 13,5° C.
Barometerstand h . . . . . = 738 mm.
Tension des Wasserdampfes bei t° w = 11,53.

$$N = \frac{v\ (h-w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}\ 0{,}0012562$$

$$N = 0{,}04032402\ \text{gr.} = 15{,}8\,\%\ \text{N.}$$

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,78 %	15,8 %.

Metanitro o-p-Dichlor-o-Cresol.

Das m-Nitro, o-p-Dichlor-o-Cresol wurde aus dem Mononitrodichlortoluidin erhalten und zwar durch Kochen des Mononitrodichlordiazotoluidins mit Wasser. Die Diazoverbindung des Mononitrodichlortoluidins konnte jedoch ohne weiteres nicht dargestellt werden, es waren eine Anzahl von Fehlversuchen notwendig, ehe die Diazotierung des Mononitrodichlortoluidins gelang. Burkhardt hatte bereits versucht, die Diazoverbindung darzustellen, kam aber dabei zu keinem Resultate. Mit Ausnahme einiger kleiner Abänderungen habe ich sämtliche von Burkhardt hierüber angestellten Versuche wiederholt, jedoch mit demselben Misserfolge, bis schliesslich die Diazotierung auf folgende Weise gelang:

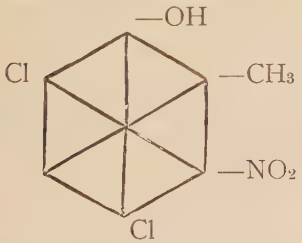
5 gr. Mononitrodichlortoluidin wurden in 15 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser schwefelsauren Lösung solange Eisstückchen zugebracht, bis an dem darin befindlichen Thermometer keine Temperatursteigerung mehr wahrzunehmen war. Sobald dieser Punkt erreicht worden war, begann das eben noch vollständig gelöste Mononitrodichlortoluidin sich in höchst fein verteiltem Zustande abzuscheiden, der grösste Teil davon blieb jedoch gelöst. Auf diese Weise wurde eine verdünnte schwefelsaure Lösung vom Maximallösungsgehalte erhalten, welche vor einer konzentrierten schwefelsauren Lösung den Vorteil hat, dass erstere sich beim Diazotieren durch Eintragen der salpetrigsauren Natronlösung nicht mehr erwärmt, und im Falle, dass festes Natriumnitrit angewandt wird, aus demselben leichter die zur Einwirkung nötige salpetrige Säure freimacht, während in einer

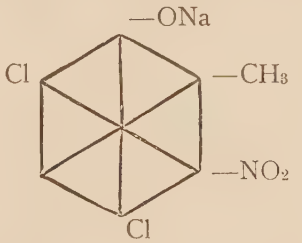
gut gekühlten, konzentrierten schwefelsauren Lösung Natriumnitrit schwer löslich ist und nur sehr langsam zersetzt wird. Bei den mit konzentrierten schwefelsauren Lösungen von mir angestellten Diazotierungsversuchen wurde beim Eingiessen derselben in Wasser die Beobachtung gemacht, dass lebhafte salpetrige Säureentwickelung stattfand, obgleich die Diazoverbindung 20 bis 24 Stunden einmal in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, und das angewandte Natriumnitrit fein zerrieben war.

Die auf vorher schon beschriebene Art dargestellte schwefelsaure Lösung des Mononitrodichlortoluidins wurde bei einer Temperatur von — 5° bis — 8° mit 2 gr. Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, vorsichtig versetzt. Nachdem alles Natriumnitrit eingetragen worden war, wurde das Diazotierungsgemisch noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die anfangs verhältnismässig dünne und klare Flüssigkeit war in einen zähen, graugelbgefärbten Teig übergegangen. Eine Probe davon wurde in alkalische R-Salzlösung gebracht und erzeugte darin eine intensiv rotgefärbte Trübung, demnach war Diazotierung eingetreten. Die Umsetzung der Diazoverbindung durch Wasser geschah auf folgende Art am besten: Die zähflüssige Diazoverbindung wurde vorsichtig in gut gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Hierbei trat eine trübe, gelbrote Färbung der ganzen Flüssigkeit auf. Zur vollständigen Verjagung des Stickstoffes wurde dann noch 3 bis 4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Es schied sich ein rotgelber kompakter Niederschlag ab. In Alkohol, Benzol, Natronlauge ist das Mononitrodichlorcresol leicht, schwerer in Aether, Ligroin und heissen H_2O löslich. Aus der Natronlaugenlösung fällt er auf Zusatz von Salz oder Schwefelsäure wieder aus. Zur Krystallisation konnte das voraussichtlich entstandene Mononitrodichlorcresol nicht gebracht werden, obgleich die Versuche auf die verschiedensten Arten ausgeführt wurden. Es hinterblieb im günstigsten Falle eine rotbraun gefärbte Kruste vom Schmelzpunkte 140°. Am reinsten wurde es aus seiner Natriumverbindung erhalten.

5 gr. Mononitrodichlorcresol wurden in wenig heisser Natronlauge gelöst, und diese Lösung bis zu $^3/_4$ seines ursprünglichen Volumens auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich schön rot gefärbte Blättchen von Mononitrodichlorcresolnatrium ab, welche in Wasser gelöst wurden. In diese wässerige Lösung wurde Kohlensäuregas eingeleitet, wodurch ein hellgelb gefärbter Niederschlag entstand, welcher abgesaugt und getrocknet einen Schmelzpunkt von 140° zeigte, demnach mit dem aus der Natronlaugenlösung durch Salzsäure gefällten Produkt identisch ist. Dass ein Cresol entstanden ist, zeigt das Verhalten der Natronlaugenlösung.

Den Analysen nach ist ein Mononitrodichlorcresol entstanden, welches seiner Darstellungsweise entsprechend folgende Strukturformel besitzt:





Ueber beide Verbindungen finden sich bis jetzt in der chemischen Litteratur keine Angaben.

Elementaranalyse.

0,3005 gr. angewandte Substanz ergaben durch Verbrennung:
0,4142 gr. CO_2, entsprechend 0,11295 gr. C = 37,58% C und
0,0567 gr. H_2O, entsprechend 0,00630 gr. H = 2,09% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 37,83 %	37,58 %
H = 2,25 %	2,09 %.

Natriumbestimmung.

0,422 gr. Mononitrodichlorcresolnatrium wurden im Porzellantigel in der Gebläseflamme geglüht und der Glührückstand vorsichtig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefel-

säure befeuchtet. Dann wurde so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen und die jetzt völlig weiss gewordene Schmelze gewogen.

0,422 gr. angewandte Substanz ergaben hierbei;

0,1215 gr. Na_2SO_4 = 28,79 %.

Berechnet:	Gefunden:
29,09 % Na_2SO_4	28,79 %.

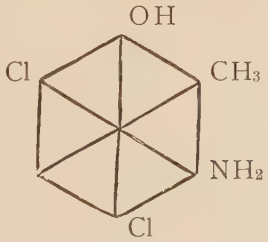
Ferner wurde versucht, das Diazosalz des Mononitrodichlortoluidins mit Kupfercyanür umzusetzen, was auf folgende Art geschah:

5 gr. Mononitrodichlortoluidin wurden auf vorher schon beschriebene Weise in die schwefelsaure Diazoverbindung übergeführt; diese wurde in kleinen Portionen in eine heisse Kupfercyanürlösung gebracht, welche aus 20 gr. Kupfervitriol gelöst in 20 Ccm. Wasser und 15 gr. KCN, gelöst in 40 Ccm. Wasser hergestellt war. Beim Eingiessen des Diazo in die Kupfercyanürlösung fand starke Gasentwicklung statt, namentlich eine solche von Blausäure. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdämpfen destilliert. Aber weder bei Anwendung von gewöhnlichen noch von überhitzten Wasserdämpfen ging etwas über. Dagegen schied sich nach einiger Zeit im Destillationskolben eine dunkelbraun gefärbte, verschmierte Masse ab, deren alkoholische Lösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt wurde. Aus dieser alkoholischen Lösung schied sich ein gelbrot gefärbter, nicht krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkte 140° ab, welcher sich durch sein chemisches Verhalten mit dem vorher beschriebenen Mononitrodichlorcresol als identisch erwies. Demnach war nur Wasser und nicht Kupfercyanür in Reaktion getreten. Dieses Verhalten des schwefelsauern Diazosalzes des Mononitrodichlortoluidins erinnert an Pikrinsäure. Durch das Vorhandensein einer Nitrogruppe in der Diazoverbindung des Mononitrodichlortoluidins ist es bestrebt, säureähnlichen Charakter anzunehmen, wesshalb ein Austausch der Diazogruppe gegen CN, Br, Cl, J nicht stattfindet, sondern nur gegen OH.

Amidodichlorcresol.

Das Amidodichlorcresol wurde durch Reduktion des Mononitrodichlorcresols erhalten. Auch hier erwies sich die Reduktion mit Eisen und Essigsäure am vorteilhaftesten. Bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und HCl wurden nur sehr geringe Ausbeuten erhalten.

5 gr. Mononitrocresol wurden mit 20 gr. feiner Eisenfeile und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure zu einem Brei angerührt, welcher im Oelbade von einer Temperatur von 80 bis 90° zehn Minuten erhitzt wurde. Hierauf wurde das Reduktionsgemisch mit Alkohol und Thierkohle einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und die abfiltrierte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Der sich hierbei abscheidende voluminöse Niederschlag wurde wiederum in Alkohol gelöst und krystallisierte aus dieser Lösung in feinen hellrotbraun gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkte 58 bis 60° aus. In Alkohol, Benzol und Natronlauge ist das Amidodichlorcresol leicht, in Wasser, Aether, Chloroform und Ligroin nicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zur Natronlaugenlösung fällt es wieder aus. Seiner Darstellungsweise entsprechend, besitzt das Amidodichlorcresol folgende Strukturformel:



Amidodichlorcresolnatrium.

Die Natronlaugenlösung des Amidodichlorcresols wurde bis zur Trockene verdampft. Um etwa gebildetes kohlensaures Natron zu entfernen, wurde der rot gefärbte Rückstand

in absolutem Alkohol gelöst. Aus dieser durch Filtrieren gereinigten, absoluten alkoholischen Lösung schied sich das Amidodichlorcresolnatrium als gelbrot gefärbtes Pulver ab, welches sich oberhalb 360° zersetzt.

Natriumbestimmung.

0,3205 gr. Amidodichlorcresolnatrium wurden im Tigel abgeglüht, der schwarze Glührückstand mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, wodurch eine fast weisse Schmelze hinterblieb, welche gewogen wurde.

0,3205 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,1057 gr. Na_2SO_4 = 32,98 %.

Berechnet:	Gefunden:
33,18 % Na_2SO_4	32,98 %.

Elementaranalyse des Amidodichlorcresols.

0,2125 gr. angewandte Substanz ergaben durch Verbrennung:
0,3396 gr. CO_2 entsprechend 0,09261 gr. C = 43,58 % und
0,673 gr. H_2O entsprechend 0,007484 = 3,52 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 43,75 %	43,58 %
H = 3,64 %	3,52 %.

Acetylverbindung des Amidocresols.

3 gr. Amidodichlorcresol wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, und diese Lösung, nachdem sie noch mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt worden war, ungefähr 4 bis 5 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt.

Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schieden sich feine weisse Nadeln aus, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 163° zeigen.

Die auf soeben beschriebene Weise ausgeführte Acetylierung wurde mit einer Verbindung vorgenommen, welche

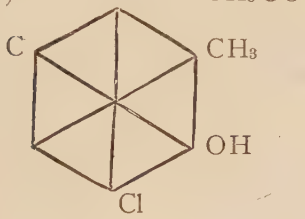
zugleich ein Amid und ein Phenol war. Es sind daher drei verschiedene Resultate möglich:

1) Die CH_3CO-Gruppe ist in die Amidogruppe eingetreten.

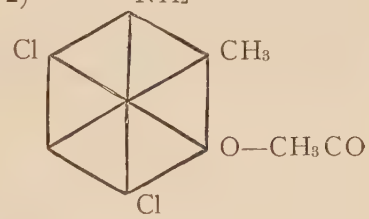
2) Die CH_3CO-Gruppe ist in die OH-Gruppe eingetreten.

3) Die NH_2 und OH-Gruppe ist durch CH_3COOH angegriffen worden.

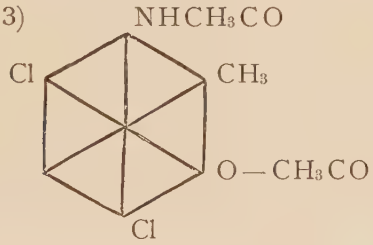
1)



2)



3)



Das erhaltene Acetylprodukt war in Natronlauge nicht mehr löslich, demnach kein Phenol, wodurch bestimmt ist, dass eine Acetylgruppe in die Hydroxylgruppe substituiert worden ist.

Um nun zu bestimmen, ob die Amidogruppe auch angegriffen worden ist, wurde versucht, die Diazoverbindung durch Einwirken von salpetriger Säure auf die schwefelsaure Lösung des Acetprodukts herzustellen, was jedoch nicht gelang. Dann wurde eine Chloroformlösung des Acetprodukts mit Aetzkali erhitzt, wodurch bei Gegenwart einer nicht acetylierten Amidogruppe Carbylamingeruch auftritt, welcher in diesem Falle nicht bemerkbar war.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass in der Hydroxyl- und auch in der Amidogruppe je ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe ersetzt worden ist.

Elementaranalyse.

0,283 gr. angewandte Substanz ergaben durch Verbrennung:

0,4945 gr. CO_2 entsprechend 0,1348 gr. C = 47,63% und 0,099 gr. H_2O entsprechend 0,011 gr. H = 3,88%.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,82%	47,63%
H = 3,98%	3,88%.

Die Analyse wurde auf Diacetylverbindung berechnet. Die Monoacetylverbindung würde nur 46,15% C und 3,87% H enthalten.

Monoacetylverbindung des Dichlortoluylendiamins.

Da ein Diamin vorliegt, mussten 3 verschiedene Acetylverbindungen möglich sein. In diesem Falle haben wir es jedoch mit einem metaständigen Diamin zu thun weshalb durch die Gleichwertigkeit der Stellung beider NH_2-Gruppen die beiden möglichen Monoacetylverbindungen identisch mit einander sein müssen.

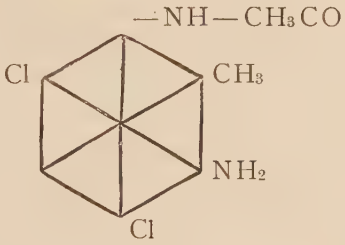
Die Monoacetylverbindung des Dichlortoluylendiamins konnte aus dem Dichlortoluylendiamin nicht erhalten werden, da stets Diacetylprodukt entstand, wenn Eisessig- und Essigsäureanhydrid auf Dichlortoluylendiamin einwirkt. Wurde wenig oder gar kein Essigsäureanhydrid hinzugethan, und die Erwärmung des Acetylierungsgemisch nur mässig lange betrieben, so fand überhaupt keine Einwirkung statt.

Um trotzdem zur Monoacetylverbindung des Dichlortoluylendiamins zu gelangen, wurde das leicht darstellbare Mononitrodichloracettoluid reduziert.

5 gr. Mononitrodichloracettoluid wurden mit 20 gr. Eisenfeile, einigen Tropfen Eisessig und 5 bis 10 Ccm. Wasser zu einem Brei angerührt, welcher im Oelbade ungefähr zehn Minuten auf eine Temperatur von 80—100° erhitzt wurde.

(Bei höheren Temperaturen trat starke Verharzung der ganzen Reduktionsmasse ein.)

Das Reduktionsgemisch wurde dann noch einige Zeit mit Alkohol und Thierkohle am Rückflusskühler gekocht, und nachdem man die Thierkohle und die Eisenfeile durch Filtrieren der alkoholischen Lösung entfernt hat, wird letztere mit wenig Wasser verdünnt. Aus dieser alkoholischen Lösung krystallisierten nach einiger Zeit feine, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 180° aus. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist das Monoacetyldichlortoluylendiamin leicht, in Wasser nicht löslich. Seiner Darstellungsweise entsprechend besitzt es folgende Strukturformel:



Um zu unterscheiden, ob eine Mono oder Diacetylverbindung vorliegt, musste eine N-Bestimmung ausgeführt werden, die Monoacetylverbindung muss 12,01 % N und die Diacetylverbindung 10,1 % N enthalten. Durch Elementaranalyse liess sich dies nicht unterscheiden, da die Differenz des C % und H % beider Verbindungen innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Stickstoffbestimmung.

0,1940 gr. angewandte Substanz ergaben:

Volumen v . . . . . = 20,00 Ccm.
Temperatur t . . . . . = 17° C.
Barometerstand h . . . . . = 740 mm.
Tension des Wasserdampfes bei t° = 14,4

$$N = \frac{v\ (h—w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 0{,}0012562$$

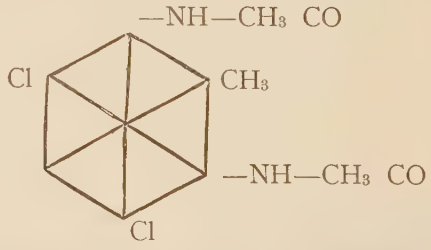
N = 0,022573914 gr.
N = 11,63 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,01 %	11,63 %.

Diacetylverbindung des Amidodichlortoluidins.

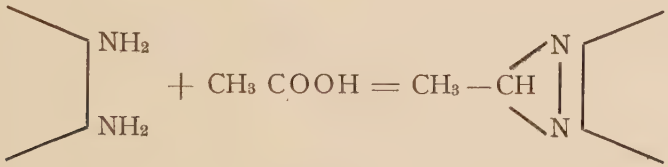
Das Dichlordiacetyltoluylendiamin konnte direkt aus dem Dichlortoluylendiamin dargestellt werden.

1 gr. Dichlortoluylendiamin wurde in 5 gr. Eisessig gelöst, diese Lösung mit 1 gr. Essigsäureanhydrid versetzt und 5 bis 6 Stunden auf dem Dampfbade am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit vollständig erkaltet war, wurde dieselbe vorsichtig mit kaltem Wasser versetzt, bis eben ein Niederschlag sich abzuscheiden begann, welcher jedoch beim Erhitzen wieder in Lösung ging. Aus dieser verdünnten Lösung krystallisierten nach dem Erkalten feine, seidenartig glänzende, zu Büscheln verwachsenen Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° lag. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist das Dichlordiacetyltoluylendiamin leicht in Wasser nicht löslich. Seiner Darstellungsweise entsprechend besitzt es folgende Strukturformel:



Wurde das Dichlordiacetyltoluylendiamin längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure im Rohre eingeschlossen und zwar bei einer Temperatur von mindestens 120°, dann wird salzsaures Dichlortoluylendiamin erhalten. Die Verseifung des Dichlordiacetyltoluylendiamin's fand unter gewöhnlichen Um-

ständen nicht statt. Durch die Fähigkeit, eine Diacetylverbindung zu bilden, ist abermals ein Beweis für die Metaständigkeit der beiden Amidogruppen im Dichlortoluylendiam geliefert worden; denn ständen dieselben in Ortostellung, dann wäre keine Acetyl —, sondern eine Aethenylverbindung entstanden, was sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:



Stickstoffbestimmung.

0,1333 gr. angewandte Substanz ergaben:

Volumen v . . . . . = 11,6 Ccm.
Temperatur t . . . . . = 18° Cels.
Barometerstand h . . . . . = 742 mm.
Tension des Wasserdampfes bei 18° w = 15,3.

$$N = \frac{v\ (h—w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}\ 0{,}0012562$$

$$= 0{,}01306448 \text{ gr.}$$

$$= 9{,}8\,\% \text{ N.}$$

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,1 %.	9,8 %.

Platindoppeltsalz des Dichlortoluylendiamins.

0,5 gr. Dichlortoluylendiamin wurden in 5 Ccm. konzentrierter Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung so lange Platinchlorid tropfenweise gebracht, bis ein feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Aus Wasser und Alkohol krystallisiert das Platindoppeltsalz in derselben Modification wieder aus.

Platinbestimmung.

0,5052 gr. wurden zunächst 3 Stunden auf 120° im Trockenkasten erhitzt, ohne dass dabei Gewichtsverlust eingetreten war, und dann abgeglüht.

0,1627 gr. Pt = 32,20 %.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 32,36 %	32,20 %.

Mononitrodichlortoluylsäure.

Die Mononitrodichlortoluylsäure wurde durch Nitrieren der Dichlortoluylsäure erhalten.

Letztere wurde nach Angaben von Burkhardt*) dargestellt.

10 gr. o-p-Dichlor o-Toluidin wurden 10 Ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst, welche Lösung mit Eisstücken solange versetzt wurde, bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfand. Zu dieser nunmehr verdünnten schwefelsauren Lösung des Dichlortoluidin's wurden unter starker Eiskühlung (bei einer Temperatur von —5° bis —3°) 5 gr. Natriumnitrit wenig Wasser gelöst, vorsichtig zugegeben.

Diese Diazolösung wurde tropfenweise in eine heisse Kupfercyamirlösung gebracht, wobei lebhafte Gasentwickelung zu beobachten war, ebenso nahm das ganze Reaktionsgemisch eine dunkle rotbraune Färbung an.

Beim Behandeln desselben mit Wasserdämpfen geht reines Dichlortolulnitrit vom Schmelzpunkte 92° über.

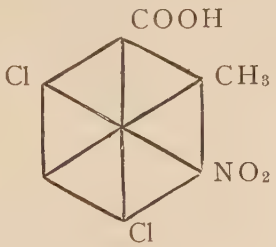
Dieses wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und lieferte reine Toluylsäure vom Schmelzpunkte 181°.

Als Zwischenprodukt entstand Toluylsäureamid, welches bei 164° schmilzt.

Um nun die Dichlortoluylsäure zu nitrieren, wurden 3 gr. derselben in 15 gr. konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Diese schwefelsaure Lösung wurde unter starker Kühlung (bei einer Temperatur von — 5°) mit konzentrierter Salpeterschwefelsäure,

*) Dissertation Freiburg 1894.

bestehend aus 2 gr. rauchender Salpetersäure und 3 gr. konzentrierter Schwefelsäure, versetzt, was jedoch mit grosser Vorsicht geschehen musste, da sonst die Temperatur über 0^0 stieg und nachherige Verharzung des ganzen Nitrierungsgemisches eintrat. Es wurde noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei sich ein gelbbrauner, körniger Niederschlag abschied, welcher aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 240^0 zeigte. Aus Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol krystallisiert das Nitroprodukt in rotbraunen Prismen aus, in Wasser ist es unlöslich. Eine davon gemachte Stickstoffbestimmung ergab, dass nur eine NO_2 Gruppe eingetreten ist, demnach der Mononitrodichlortoluylsäure folgende Strukturformel zukommt:



Stickstoffbestimmung der m-nitro-o-p-dichlor-o-Toluylsäure.

0,3145 gr. angewandte Substanz ergaben:

Volumen v . . . . . = 15,45 Ccm.
Temperatur t . . . . . = 17,5° C.
Barometerstand h . . . . . = 741 mm.
Tension des Wasserdampfes bei 17,5° w = 14,882.

$$N = \frac{v\,(h - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}\ 0{,}0012562$$

$$= 0{,}017423 \text{ gr. N.}$$

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,6%	5,55%.

Rückblick.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Durch Nitrieren des o-p-Dichlor-o-Acettoluids entsteht das m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluid.
2) Durch Nitrieren des m-Nitro o-p-Dichlor-o-Acettoluid entsteht das m-Dinitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluid.
3) Durch Reduktion des durch Verseifen des m-Nitro o-p-Dichlor-o-Acettoluids entstandenen m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Toluidins entsteht das o-p-Dichlortoluylen-m-Diamin, welches auch durch Reduktion des o-Dinitro-m-Dichlortoluols erhalten wird.
4) Durch partielle Reduktion des o-Dinitro-m-Dichlortoluols entsteht das nämliche Mononitrodichlortoluidin, welches durch Verseifen des m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluids erhalten wird.
5) Die Diazoverbindung des m-Nitro o-p-Dichlor-o-Toluidins ist nur sehr schwierig unter bestimmten Umständen zu erhalten. Durch Umsetzen dieser Diazoverbindung mit Wasser entsteht das o-p-Dichlor-o-Cresol. Mit Kupfercyamir findet keine Umsetzung statt.
6) Die Salze des o-p-Dichlortoluylen-m-Diamins sind nur unter gewissen Umständen zu erhalten, und zwar entstehen dann stets neutrale Salze, basische konnten auf keinerlei Art erhalten werden.
7) Die Bildung der Diacetylverbindung des o-p-Dichlortoluylen-m-Diamins findet nur auf Zusatz von Essigsäureanhydrid zur essigsauren Lösung des o-p-Dichlortoluylen-m-Diamins statt. Eine Monoacetylverbindung konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Dieselbe entsteht durch Reduktion des m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluids.

8) Die Versuche, das o-p-Dichlortoluylen-m-Diamin zu diazotieren, ergaben negative Resultate, es trat hierbei Bildung eines braunen Farbstoffes auf.
9) Durch Reduktion des m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Cresols entsteht das betreffende Amidocresol.
10) Durch Einwirkung von Eisessig auf das Amidodichlorcresol entsteht eine Diacetylverbindung. Die Acetylgruppe ersetzt das Wasserstoffatom der OH Gruppe und eines der NH_2 Gruppe.
11) Durch Nitrieren der o-p-Dichlor-o-Toluylsäure entsteht eine Mononitrodichlortoluylsäure, welche aus dem m-nitro-o-p-dichlor-o-Toluidin nicht erhalten werden konnte, da das m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Tolunitril aus dem Mononitrodichlortoluidin nicht darstellbar ist.
12) Durch Nitrieren des m-Nitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluids entsteht, wie schon erwähnt, das m-Dinitro-o-p-Dichlor-o-Acettoluid. Durch Verseifen dieser Verbindung erhält man m-Dinitro-o-p-Dichlor-o-Toluidin, welches nicht partiell reduziert werden konnte. Durch totale Reduktion entsteht das o-p-Dichlortoluylen-m-Triamin, welches jedoch sehr unbeständig ist und daher auf seine chemischen Eigenschaften nicht näher untersucht werden konnte.

Die vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, an dieser Stelle für das mir in so reichem Maase bewiesene Wohlwollen und die stets hilfsbereite Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen Dank auszusprechen.